

**Method of making a hollow, interiorly coated glass body and a glass tube as a semi-finished product for forming the glass body**Patent Number: ☐ US6200658

Publication date: 2001-03-13

Inventor(s): DANIELZIK BURKHARDT (DE); HEMING MARTIN (DE); SEGNER JOHANNES (DE); SPALLEK MICHAEL (DE); WALTHER MARTEN (DE)

Applicant(s): SCHOTT GLAS (US)

Requested Patent: ☐ DE19801861

Application Number: US19990234168 19990119

Priority Number (s): DE19981001861 19980120

IPC Classification: B27N22/00

EC Classification: C03C17/00B4, C03C17/245, C03C17/245C, C03C17/25, C03C17/25CEquivalents: ☐ FR2773796, IT1306994, ITTO990035, ☐ JP11278868

---

**Abstract**

---

Numerous applications for hollow glass bodies made from low melting glass material require an increase in the chemical resistance of the interior surface of the glass body. In order to avoid a disadvantageous de-alkalizing process the hollow glass body must be provided with an interior coating in a comparatively expensive prior art process. In an improved process according to the invention a glass tube acting as a semifinished product from which the hollow glass body is made is provided with an interior coating of oxide material, preferably SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> or mixtures thereof, having a predetermined coating thickness according to the required chemical resistance or working conditions for forming the glass body and then the hollow glass body is made from the glass tube. The coating is advantageously provided by means of a PICVD process

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



zu P.15279

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 198 01 861 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 03 C 17/23  
C 03 C 17/245  
C 03 C 17/25

21 Aktenzeichen: 198 01 861.4  
22 Anmeldetag: 20. 1. 98  
43 Offenlegungstag: 22. 7. 99

DE 198 01 861 A 1

71 Anmelder:  
Schott Glas, 55122 Mainz, DE  
74 Vertreter:  
Fuchs, Mehler, Weiß, 65189 Wiesbaden

72 Erfinder:  
Walther, Marten, Dr., 55270 Engelstadt, DE; Spallek,  
Michael, Dr., 55218 Ingelheim, DE; Danielzik,  
Burkhard, Dr., 55218 Ingelheim, DE; Heming,  
Martin, Dr., 55442 Stromberg, DE; Segner,  
Johannes, Dr., 55442 Stromberg, DE

56 Entgegenhaltungen:  
DE 196 29 877 C1  
DE 40 34 211 C1  
DE 40 08 405 C1  
DE 38 30 364 C1  
DE 44 38 359 A1  
DE 39 24 830 A1  
DE 38 30 089 A1  
DE 296 09 958 U1  
DE 94 04 753 U1  
US 51 54 943  
US 33 14 772

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

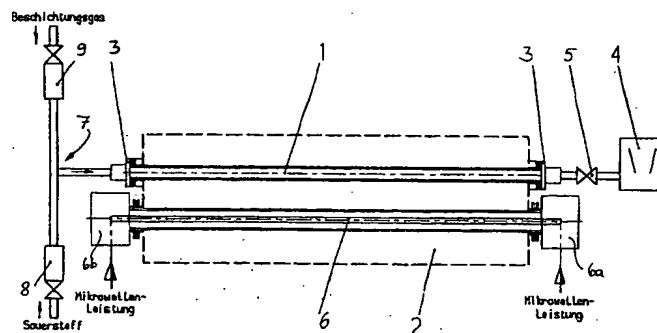
54 Verfahren zum Herstellen eines hohlen, innenbeschichteten Glasformkörpers und Glasrohr als Halbfabrikat für die Ausformung des Glasformkörpers

57 Für zahlreiche Anwendungen von hohlen Glasformkörpern aus niedrig schmelzendem Glas ist es notwendig, die chemische Resistenz der inneren Oberfläche zu erhöhen.

Um die Nachteile von Entalkalisierungsverfahren zu vermeiden, ist es bekannt, den hohlen Glasformkörper mit einer Innenbeschichtung zu versehen.

Dieses Verfahren der Einzelbeschichtung der Glasformkörper ist verhältnismäßig aufwendig.

Die Erfindung sieht vor, daß bei solchen hohlen Glasformkörpern, die aus einem Glasrohr als Halbfabrikat hergestellt werden, dieses Halbfabrikat-Glasrohr mit oxidischen Materialien eine vorgegebene Innenbeschichtung erhält, und daß erst danach der Glasformkörper aus einem innenbeschichteten Halbfabrikat-Glasrohr ausgeformt wird.



DE 198 01 861 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen eines hohlen, innenbeschichteten Glasformkörpers aus einem niedrig schmelzenden Glasrohr als Halbfabrikat.

5 Die Erfindung bezieht sich ferner auf ein Glasrohr aus niedrig schmelzendem Glas als Halbfabrikat für die Ausformung eines hohlen Glasformkörpers mit einer die chemische Resistenz erhöhenden Innenbeschichtung.

Niedrig schmelzende Gläser, wie typischerweise Borosilikatgläser oder Kalk-Natron-Gläser, korrodieren in bekannter Weise bei Kontakt mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten. So entzieht insbesondere Wasser dem Glas Natriumionen.

10 Für zahlreiche Anwendungen von Glasformkörpern, die aus einem solchen niedrig schmelzenden Glas ausgeformt werden, insbesondere von hohlen Glasformkörpern, ausgeformt aus Glasrohren als Halbfabrikate, ist es daher notwendig, die chemische Beständigkeit des Glasformkörpers zu erhöhen.

Hohle Glasformkörper, die eine erhöhte chemische Resistenz der inneren Oberfläche benötigen, sind beispielsweise solche

- 15 – für den chemischen Anlagenbau
- die für Durchflußmesser für chemisch aggressive Medien verwendet werden
- für analytische Zwecke (z. B. Bürettenröhren, Titrationszylinder, etc.)
- für Reagenzgläser für spezielle Zwecke
- für Ummantelungen von Meßelektroden in aggressiven Medien
- 20 – für Beleuchtungszwecke, z. B. Halogenlampen
- für Entladungslampen
- die als Komponenten für biotechnologische Reaktoren eingesetzt werden, und
- die als Behälter für medizinische Zwecke (z. B. Ampullen, Fläschchen, Spritzenkörper, Zylinderampullen, etc.) verwendet werden,

25 wobei letzterer Anwendung eine besondere Bedeutung beikommt.

Es ist zwar bekannt, Glasröhren aus Kieselglas (Quarzglas,  $\text{SiO}_2$ -Glas) als Halbfabrikate für die Ausformung von hohlen Glasformkörpern herzustellen, die eine sehr hohe chemische Beständigkeit aufweisen. Solche Röhren sind jedoch wegen des hohen Schmelzpunktes des  $\text{SiO}_2$ -Glases in der Herstellung sehr aufwendig und teuer; ferner lassen sie sich 30 nur mit begrenzter optischer Qualität herstellen und sind als Massenprodukt wenig geeignet. Solche Rohre lassen sich weiterhin nur mit sehr speziellen Vorrichtungen umformen, da einerseits die Umformtemperaturen sehr hoch liegen, andererseits, das Temperaturintervall, in den Umformungen möglich sind, sehr klein ist.

Halbfabrikat-Glasrohre aus Kieselglas lassen sich daher nicht mit ausreichender Qualität und Wirtschaftlichkeit für Massenanwendungen herstellen.

35 Deshalb werden für großtechnische Glasröhrenprodukte überwiegend niedrig schmelzende Gläser eingesetzt, z. B. Borosilikatgläser oder Kalk-Natron-Gläser. Diese lassen sich als Rohr vorteilhaft wirtschaftlich herstellen und umformen.

Beispiele für solche Gläser sind: Duran <sup>®</sup>-Borosilikatglas (Schott Glas), Fiolar <sup>®</sup>klar (Schott Glas), Fiolar <sup>®</sup>braun (Schott Glas), Kimble N 51 A (Fa. Kimble).

40 Die Zusammensetzung solcher bevorzugt in Röhrenform hergestellten Gläser sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

45

50

55

60

65

Verwendete Glaszusammensetzungen \*) (Gehalt in Gew.-%)

Glas	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	BaO
1	69	1,0	4	12,5	3,5	2,5	5	2
2	69	1,0	4	12,5	3,5	2,5	5	2
3	69	1,0	4	12,5	3,5	2,5	5	2
4	70	1,0	4	12,5	3,5	2,5	5	2
5	69	1,0	4	12,5	3,5	2,5	5	2
6	69	1,0	4	12,5	3,5	2,5	5	2
7	75	11	5	7			1,5	0,5
8	75	11	5	7			1,5	0,5
9	80	13	2,5	3,5	0,5			
10	70,8	8	5,5	7	1,5		1	2
11	70,8	8	5,5	7	1,5		0,5	2
12	72,8	11	7	7	1		1	
13	73,3	10	6	6	3		0,5	
14	74,3	10	6	8	1			

\*) Rest zu 100% andere Elemente (bei Nr. 10 und 11 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> zusammen 3,5%).

Es ist bekannt, die chemische Beständigkeit solcher Glasrohre aus niedrig schmelzendem Glas durch Verfahren zu erhöhen, bei denen die Glasoberfläche chemisch ausgelaugt wird. Hierzu wird in das noch heiße Glasrohr ein entsprechendes aggressives Gas, typischerweise (SO<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> oder HCL-Gas) eingeleitet, das zu Oberflächenreaktionen und Reduzierung des Alkaligehaltes in der Oberfläche führt.

Solche entalkalisierende Verfahren sind z. B. beschrieben in H.A. Schaeffer et. al., Glastechn. Ber. 54 (1981) Nr. 8, S. 247-256. Die Nachteile dieser Verfahren sind, daß überwiegend toxische Gase eingesetzt werden, wobei die Glasoberfläche nach der chemischen Behandlung noch Spuren dieser aggressiven Reaktionsgase enthalten kann und daß die Glasoberflächenstruktur geschädigt wird, was zu einer erhöhten Oberfläche und zu aktiven Zentren der Oberflächen führt. Ferner ist die Verwendung solch aggressiver Gase aus Umweltsichtpunkten und Arbeitsschutzbedingungen ungünstig. Bei manchen vorgeschlagenen Gasen entstehen korrosive Nebenprodukte, z. B. Chlorwasserstoffgas, was wiederum sehr korrosiv auf Anlagenteile aus Metall wirkt. Beim Umformen solch ausgelaugter Glasröhren kann es zum Ablösen von Partikeln aus der porösen, geschädigten Oberfläche kommen. Ferner ist vor der Verwendung der ausgelaugten Glasrohre ein Waschprozeß zur Entfernung der Reaktionsprodukte notwendig. Dieser Waschprozeß macht ein nachfolgendes Trocknen und Entsorgen der Reaktionsprodukte notwendig, d. h. erhöht die Kosten für die Herstellung der Halbfabrikat-Glasröhren.

In der US-A-3,314 772 wird ein weiteres Verfahren zum Entalkalisieren von niedrig schmelzendem Glas durch Fluorieren mittels Fluorsäure beschrieben, das die gleichen typischen prinzipiellen Nachteile wie die anderen vorbeschriebenen Verfahren zur Entalkalisierung aufweist.

Um die Nachteile der Entalkalisierungs-Verfahren zu vermeiden, ist es auch bekannt, rohrförmig ausgeformte Glasbehälter aus niedrig schmelzendem Glas, die insbesondere als Verpackung für pharmazeutische Materialien dienen, an ihrer Innenoberfläche mit einer Siliziumoxid (SiO<sub>2</sub>)-Schicht zu versehen, die in ihrer Inertheit einer Quarzglasoberfläche

gleichkommt (M. Walther, "Packaging of sensitive parenteral drugs in glass containers with a quartz-like surface", aus Pharmaceutical Technology Europe, May 1996, Vol. 8, Nr. 5, Seite 22-27).

Die Beschichtung der Innenoberfläche der ausgeformten Glasformkörper erfolgt dabei durch chemische Abscheidung des oxidischen Beschichtungsmaterials aus dessen Gasphase, insbesondere mittels eines Vakuum-gestützten Plasma-CVD-Verfahrens (PECVD = Plasma enhanced chemical vapour deposition), im speziellen mittels eines gepulsten Plasmas (PICVD = Plasma-impuls-chemical-vapour deposition).

Dieses PECVD- bzw. PICVD-Verfahren ist zum Beschichten des Inneren von Hohlkörpern, insbesondere solchen aus Kunststoff, hinlänglich bekannt (DE 196 29 877 und DE-Z- "Multilayer Barrier Coating System produced by Plasma-impulse Chemical Vapor Deposition (PRCVD)", von M. Walther, M. Heming, M. Spallek, veröffentlicht in "Surface and Coatings Technology" 80 (1996), S. 200-205).

Im bekannten Fall (DE 296 09 958 U1) werden die fertig ausgeformten Behälter, d. h. die Glasformkörper selbst, innen beschichtet. Dadurch muß jeder Glasformbehälter für sich, angepaßt an seine Form, einem aufwendigen Beschichtungsvorgang unterzogen werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hohle Glasformkörper aus niedrig schmelzendem Glas auf einfache und damit wirtschaftliche Weise mit einer Innenbeschichtung zu versehen.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt verfahrensmäßig ausgehend von dem eingangs bezeichneten Verfahren zum Herstellen eines hohlen innenbeschichteten Glasformkörpers aus einem niedrig schmelzendem Glasrohr als Halbfabrikat mit den Schritten:

- Beschichten der Innenoberfläche des Halbfabrikat-Glasrohres mit oxidischen Materialien in einer Schichtdicke, die an die nachfolgenden Umformbedingungen für den Glasformkörper und die Anforderungen an die chemische Resistenz angepaßt ist, und
- Anfertigen des Glasformkörpers aus dem innenbeschichteten Halbfabrikat-Glasrohr.

Hinsichtlich des eingangs bezeichneten Glasrohres aus niedrig schmelzendem Glas als Halbfabrikat für die Ausformung eines hohlen innenbeschichteten Glasformkörpers gelingt die Lösung der Aufgabe gemäß der Erfindung dadurch, daß die Innenoberfläche des Halbfabrikat-Glasrohres mit einer Schicht aus oxidischen Materialien versehen ist, deren Dicke an die Umformbedingungen für den Glasformkörper und die Anforderungen an die chemische Resistenz angepaßt ist.

Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen gelingt es, Glasröhren bereitzustellen, die ihre chemische Resistenz auch nach einem Umformprozeß weitgehend beibehalten. Solche Umformprozesse sind z. B. Prozesse, bei denen am Ende der Glasröhren Verjüngungen, Abschmelzungen, Umformungen angebracht werden, z. B. um diese zusammenzufügen, zu verschließen, verbinden etc. zu können.

Die Erfindung betrifft nicht nur das Anfertigen von hohlen Glasformkörpern mit einem hohen Umformungsgrad, d. h. das "Ausformen" von solchen Glasformkörpern, sondern auch solche Glasformkörper mit einem verhältnismäßig geringen Ausformungsgrad, z. B. zylindrische Körper, die aus dem Halbzeug durch Heiß- oder Kaltformung, z. B. einem Ziehvorgang, hergestellt werden, und die letztlich nur noch an ihren Stirnseiten "bearbeitet" werden müssen. Solche Glasformkörper sind typischerweise Spritzenzylinder, z. B. gemäß der DE 39 24 830 A1 oder Reagentienbehälter nach der DE 94 04 753.7 U1, bzw. beidseitig offene Spritzenzylinder, die mit zwei Stopfen verschlossen sind und auf die ein Nadelaufsatz aufbringbar ist.

Durch die Erfindung ist es ferner möglich, Glasrohre mit erhöhter innerer chemischer Resistenz bereitzustellen, die nach einem etwaigen Umformungsprozeß den überwiegenden Teil der Oberfläche des Gesamtsystems mit hoher chemischer Resistenz ausstattet, während geringerflächige Anteile mit niedrigerer chemischer Resistenz zugelassen sind.

Beispiele für Anwendungen sind:

Glasröhren, die in der Biotechnologie verwendet werden und mit Medien zum Einsatz kommen, die an Standardglasoberflächen absorbieren, Behältnisse für medizinische Zwecke, wo die Gesamtionenauflösung des Behältnisses eine wichtige Rolle spielt (z. B. Alkali- und Metallionenabgabe).

Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die als Halbfabrikat für den auszuformenden Glasformkörper dienenden, relativ langen Glasrohre in einem Arbeitsgang beschichtet werden, können daraus mehrere innenbeschichtete Glasformkörper auf einfache und wirtschaftliche Weise hergestellt werden, da die Beschichtung nach dem Umformen weitgehend erhalten bleibt. Ein Halbfabrikat (oder Halbzeug) ist bekanntlich ein halbfertiges Erzeugnis, eine Ware zwischen Rohstoffen und Fertigfabrikat, die verschiedene Fertigungsstufen hinter sich hat aber noch weitere durchlaufen muß.

Ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Glasröhren ist an sich bekannt. Solche Glasrohre werden z. B. als Preformen für die Herstellung von Lichtleit- und Nachrichtenfasern eingesetzt. Hierbei werden zwei optisch unterschiedliche Glasarten im Inneren eines Rohres hergestellt, die jedoch um als Faser verzogen werden zu können, sehr ähnliche thermische Bedingungen (Erweichungs- und Umformtemperaturen) und Ausdehnungskoeffizienten aufweisen müssen.

Im bekannten Fall geht es somit nicht darum, Glasrohre aus niedrig schmelzendem Glas, die als Halbfabrikat für die Ausformung von hohlen Glasformkörpern dienen, mit einer Innenbeschichtung aus oxidischem Material zur Erhöhung der chemischen Resistenz der Glas-Innenfläche zu versehen.

Die Schichtdicke der oxidischen Materialien ist an die Umformbedingungen und Anforderungen an die chemische Resistenz angepaßt. Diese beiden Anforderungen widersprechen sich prinzipiell, da eine hohe chemische Resistenz durch eine hohe Schichtdicke gewährleistet wird, eine Umformbarkeit aber durch eine hohe Schichtdicke verhindert wird. Eine definitive konkrete Angabe der notwendigen Schichtdicke ist daher nicht möglich, vielmehr muß die Schichtdicke fall-spezifisch an den Umformprozeß und die Anforderungen an die chemische Resistenz angepaßt werden.

Ein typischer Schichtdickenbereich ist gemäß einer Weiterbildung der Erfindung der Bereich von 1 nm bis 500 nm. Die Schichtdicke ist dabei auch abhängig von dem gewählten oxidischen Beschichtungsmaterial.

Als Beschichtungsmaterial können gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung u. a. folgende Oxide eingesetzt werden:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Mischungen daraus.

Als Verfahren zur Beschichtung der Innenoberfläche der Halbfabrikat-Glasrohre eignen sich insbesondere:

- Beschichtung aus der Flüssigphase (Sol-Gel-Beschichtungen), wie z. B. beschrieben in H. Bach, D. Krause: Thin Films on Glas, Springer Verlag, Berlin (1997),
- Verfahren zur Abscheidungen aus übersättigten Lösungen.
- Ferner können Sputterverfahren eingesetzt werden, wenngleich deren Verwendung für röhrförmige Substrate kompliziert ist, da Sputterverfahren gerichtete Verfahren sind.
- Vorteilhaft werden zur erfindungsgemäßen Herstellung der beschichteten Halbfabrikat-Glasrohre CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition = chemische Gasphasenabscheidung) eingesetzt.

Im sogenannten thermischen CVD-Verfahren wird die Beschichtung bei erhöhter Temperatur erzeugt. Solche Verfahren können direkt während des Herstellens des Glasrohres nach den bekannten Ziehverfahren für Glasrohre eingesetzt werden. Hierzu wird zweckmäßigerweise das Beschichtungsgas als Stützluft/Blasluft verwendet. In einem bestimmten Temperaturbereich des Glasrohres wird das Beschichtungsgas zersetzt und bildet eine Beschichtung auf der inneren Rohroberfläche.

Ein entsprechendes Verfahren kann natürlich auch unabhängig von der Herstellung des Glasrohres angewendet werden, jedoch ist dann ein Wiederaufwärmen des Glasrohres notwendig.

Die nachträgliche Aufheizung kann hierbei über verschiedene Verfahren z. B. direktes Aufheizen, Aufheizen mit Laser etc. erfolgen. Bei der Verwendung von Lichtstrahlung zur Aktivierung/Erzeugung der aktiven Beschichtungsbedingungen ist es möglich, die Beschichtungstemperatur deutlich geringer zu wählen.

- Vorteilhaft erfolgt die Abscheidung aus der Gasphase des oxidischen Beschichtungsmaterials, dem Beschichtungsgas, mittels eines vakuum-gestützten Plasma CVD-Verfahrens, dem sogenannten PECVD-Verfahren (Plasma enhanced chemical vapour deposition).

Das PECVD-Verfahren ist in unterschiedlichster Literatur beschrieben. Diverse Ausführungsformen werden mit unterschiedlichsten Energieeinspeisungen von Niederfrequenz (z. B. 40 kHz) über Mittelfrequenz (z. B. 13,56 MHz) bis zu Mikrowellen (2,45 GHz und darüber) eingesetzt. Beispiele dazu finden sich in G. Janzen: Plasmatechnik, Hüüg-Verlag, Heidelberg 1992.

- Mit besonderem Vorteil läßt sich ein modifiziertes PECVD-Verfahren, das sogenannte PICVD-Verfahren (Plasma-Impuls-CVD-Verfahren) vorteilhaft verwenden, das eine hohe Homogenität bei der Beschichtung großflächiger Substrate gewährleistet.

Die PICVD-Technologie ist auch in der Patentliteratur bekannt durch die DE 40 08 405 C1 sowie durch die US-A-5,154,943 und wird beispielhaft zur Erzeugung von Sperrschichten auf Kunststoffbehältern angewendet (DE 44 38 359 A1). Diese Technologie verwendet ein gepulstes Plasma zur Abscheidung der Schichten aus dem jeweiligen Beschichtungsgas.

Anhand eines in der einzigen Figur der Patentzeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels einer Vorrichtung zur Innenbeschichtung eines Glasrohres gemäß der Erfindung wird diese im folgenden näher beschrieben. Dabei ergeben sich auch weitere Ausgestaltungen der Erfindung. Im Ausführungsbeispiel ist dabei eine Vorrichtung für eine Beschichtung nach dem PICVD-Verfahren gezeigt. Ein innen zu beschichtendes Glasrohrstück 1 aus niedrig schmelzendem Glas, wie Borosilikat- oder Kalk-Natron-Glas, das als Halbfabrikat für die Herstellung von innenbeschichteten hohlen Glasformkörpern dient, ist in einem Rezipienten 2 vakuumdicht mittels Dichtungen 3 gehalten.

Das Glasrohrstück 1 besitzt in diesem Ausführungsbeispiel eine Länge von 1500 mm und einen Innendurchmesser von 12 mm.

Die Länge der zu beschichtenden Glasrohrstücke richtet sich dabei nach den Abmessungen der zur Verfügung stehenden Beschichtungsanlage.

Das Innere des Glasrohres 1 ist an einem Ende an ein Vakuumsystem mit einer Pumpe 4 und einem Ventil 5 angeschlossen.

Der Rezipient 2 wird weiterhin von Elektroden (Antennen) einer Mikrowellenzuführung 6 durchdrungen, in die an beiden Enden über entsprechende Mikrowellenbausteine 6a, 6b impulsweise eine Mikrowellenstrahlung einkoppelbar ist. Die Dauer der Mikrowellenimpulse liegt dabei im Bereich von 0,1 bis 10 ms.

Das Innere des Glasrohres 1 ist an seinem anderen Ende mit einer Gaszufuhr-Anordnung 7 verbunden. Über diese Anordnung wird einmal über einen Massenflußregler 8 das Gas, in welchem ein Plasma gezündet wird, typischerweise Sauerstoff, und zum anderen über einen weiteren Massenflußregler 9 das für die Schichtbildung notwendige Gas, das Reaktionsgas, in das Innere des Glasrohres 1 eingeleitet.

Typischerweise handelt es sich um metall-organische Reaktionsgase wie Siloxane, vorzugsweise Hexamethyldisiloxan (HMDSO), Tetramethyldisiloxan, Titanetraaisopropoxide (TIPT) oder Silazane, aus denen über die Wahl einer geeigneten Impulsdauer die Schicht an der Innenseite des Glasrohres 1 aufgebaut wird. Die Impulsdauer ist dabei ein zusätzlicher Parameter, der auch die Zusammensetzung der abgeschiedenen Schicht beeinflusst.

Eine nicht dargestellte Prozeßsteuerung steuert den Beschichtungsvorgang in an sich bekannter Weise wie folgt:

Zunächst wird das gesamte Rohrsystem evakuiert und anschließend auf einen Prozeßdruck von ca. 1 mbar eingeregelt. Danach wird durch den Massenflußregler 8 der Sauerstoff in das System eingeleitet mit einem Fluß von 135 Standardkubik. Nach 5 s wird durch die Elektroden der Mikrowellenzuführung 6 auf beiden Seiten des Glasrohres 1 eine Mikrowellenstrahlung der Frequenz 2,45 GHz und einer Leistung von 1 kW eingekoppelt. Dadurch zündet innerhalb des Glasrohres 1 ein Plasma, mit dem das Glasrohr auf die Prozeßtemperatur von 250°C aufgeheizt wird. Wenn diese Temperatur erreicht ist, wird über den Massenflußregler 9 ein Massenfluß von 4 Standardkubik Reaktionsgas, vorzugsweise HMDSO, eingeregelt, so daß sich innerhalb des Glasrohres 1 ein Gasgemisch von Sauerstoff und HMDSO befindet. Über die Elektroden 6 wird jetzt eine Mikrowellen-Leistung von 1,5 kW in das Plasma innerhalb des Glasrohres 1 impulsweise eingekoppelt, wodurch die Moleküle des Reaktionsgases gecracked werden. Die dabei entstehenden Crack-Produkte diffundieren zur nächstgelegenen Oberfläche, - hier das zu beschichtende Glasrohr - und formen nach und

nach die gewünschte Schicht. In der Impulspause bis zur Zündung des nächsten Impulses, die im Bereich von 10–100 ms liegt, werden jeweils die verbrauchten Reaktionsgase aus der Vakuumkammer nach Art eines Zweitaktmotors durch Absaugen mittels der Vakuumstufe 4, 5 entfernt und durch frisches Reaktionsgas und Sauerstoff ersetzt.

Auf diese Weise kann innerhalb von 2 s eine Schicht mit einer Dicke von 5 nm abgeschieden werden.

- 5 Die Eigenschaft der Schicht hängt wesentlich von den Parametern "Pulsdauer" und "Konzentration des Reaktionsgases" ab. Generell werden bei kleinen Konzentrationen und langen Pulsdauern härtere Schichten abgeschieden, die eine wesentliche Steigerung der Inertheit bewirken. Bei hohen Konzentrationen und kleinen Pulsdauern werden weichere Schichten abgeschieden.

- 10 Grundsätzlich kann auch eine Mehrschicht erzeugt werden. Dazu wird, sobald die genügende Schichtdicke für die erste Schicht erreicht ist, das zugehörige Reaktionsgas durch das zur Erzeugung der zweiten Schicht notwendige Reaktionsgas ersetzt. Zur Erzeugung eines unscharfen Überganges zwischen den beiden Schichten kann für einen gewissen Zeitraum ein Gemisch aus beiden Reaktionsgasen eingeleitet werden. Für gleichmäßige Übergänge kann man dabei den Anteil des ersten Reaktionsgases vermindern und gleichzeitig den Anteil des zweiten Reaktionsgases stetig bis auf den Nennwert erhöhen.

- 15 Zusätzlich oder anstelle von Sauerstoff als Gas für das Plasma können auch andere aus der Plasmatechnik bekannte Gase zur Erzeugung eines Plasmas verwendet werden, wie beispielsweise Argon, Helium, Wasserstoff oder Stickstoff; weitere Beispiele dafür werden z. B. in dem Buch "Plasma-Technik" von Schade u. a., erschienen 1990 im Verlag Technik GmbH Berlin, beschrieben.

#### Beispiele

- 20 Durch Variation der Beschichtungszeit wurden mit der Vorrichtung nach der Zeichnung vier Proben mit Schichtdicken von 0,5 nm, 1 nm, 5 nm und 50 nm hergestellt. Aus den beschichteten Halbfabrikat-Glasrohren wurden jeweils Ampullen als Glasformkörper geformt. Sowohl die ungeformten Glasrohrproben als auch die daraus geformten Ampullen, einschließlich einer jeweiligen unbeschichteten Probe, wurden nach einer Autoklavierung mit Wasserdampf mit Hilfe der

25 Atomabsorptionsspektroskopie auf die Grenzwerte nach ISO 4802, Teil II untersucht. Untenstehende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Na-Auslaugung nach einer Stunde Autoklavierungszeit, und zwar für die Rohre in Spalte 2 und für die Ampullen in der Spalte 4.

- 30 Ferner wurde bei der Umformung der Rohrproben zu den Ampullen die Umformbarkeit grob bewertet. Diese Bewertung ist in der Tabelle in Spalte 3 für die jeweiligen Schichtdicken eingetragen. Es zeigte sich, daß die Glasrohre mit der Schichtdicke 50 nm nicht umformbar waren und bei einer 5 nm Schichtdicke nur unzureichende Ampullen gefertigt werden konnten.

Tabelle

- 35 Meßwerte der Umformversuche an innenbeschichteten Halbfabrikat-Glasrohren zu Ampullen als Glasformkörper

Schichtdicke	Na-Auslaugung (Rohr) in ppm	Umformbarkeit (zu Ampullen)	Na-Auslaugung 10 ml) in ppm
unbeschichtet	0,54 ppm	gut	0,96 ppm
0,5 nm	0,11 ppm	gut	0,21 ppm
1 nm	0,04 ppm	gut	0,12 ppm
5 nm	<0,01 ppm	schlecht	0,30 ppm
50 nm	<0,01 ppm	unmöglich	keine Messung möglich

- 55 Aus der Tabelle ist zu sehen, daß die Sperrwirkung der Schicht mit der Schichtdicke zunimmt, gleichzeitig sich aber Ampullen nicht herstellen lassen, wenn die Schicht zu dick ist. Zwischen 1 nm und unterhalb 5 nm ist bei diesem Schichtsystem ein Optimum der Schichtdicke mit minimaler Auslaugung zu erwarten.

#### Patentansprüche

- 60 1. Verfahren zum Herstellen eines hohlen, innenbeschichteten Glasformkörpers aus einem niedrig schmelzenden Glasrohr als Halbfabrikat, mit den Schritten:
- Beschichten der Innenoberfläche des Halbfabrikat-Glasrohres mit oxidischen Materialien in einer Schichtdicke, die an die nachfolgenden Umformbedingungen für den Glasformkörper und die Anforderungen an die chemische Resistenz angepaßt ist, und
  - Anfertigen des Glasformkörpers aus dem innenbeschichteten Halbfabrikat-Glasrohr.
- 65 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche mit einer oxidischen Material-



schicht versehen wird, deren Dicke im Bereich von 1 nm bis 500 nm liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das oxidische Beschichtungsmaterial  $\text{SiO}_2$ , oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oder  $\text{TiO}_2$ , oder Mischungen daraus, ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der Innenoberfläche des Halbfabrikat-Glasrohres aus der Flüssigkeitsphase nach dem Sol-Gel-Verfahren oder durch Abscheiden aus einer mit dem oxidischen Beschichtungsmaterial übersättigten Lösung erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der Innenoberfläche des Halbfabrikat-Glasrohres durch Aufspütern des festen oxidischen Beschichtungsmaterials erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung der Innenoberfläche des Halbfabrikat-Glasrohres durch chemische Abscheidung des oxidischen Beschichtungsmaterials aus dessen Gasphase erfolgt (CVD-Verfahren).

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung bei erhöhter Temperatur erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung direkt während der Herstellung des Halbfabrikat-Glasrohres nach dem Ziehverfahren erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung unabhängig von der Herstellung des Halbfabrikat-Glasrohres erfolgt mit einem späteren Wiederaufwärmen durch direkte Erwärmung oder durch Laserstrahlung.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Abscheidung aus der Gasphase des oxidischen Beschichtungsmaterials mittels eines vakuum-gestützten Plasma-CVD-Verfahrens erfolgt (PECVD-Verfahren).

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das PECVD-Verfahren mittels eines gepulsten Plasmas durchgeführt wird (PICVD-Verfahren).

12. Glasrohr aus niedrig schmelzendem Glas als Halbfabrikat für die Ausformung eines hohlen Glasformkörpers mit einer die chemische Resistenz erhöhenden Innenbeschichtung, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenoberfläche des Halbfabrikat-Glasrohres (1) mit einer Schicht aus oxidischen Materialien versehen ist, deren Dicke an die Umformbedingungen für den Glasformkörper und die Anforderungen an die chemische Resistenz angepaßt ist.

13. Glasrohr nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der oxidischen Materialschicht im Bereich von 1 nm bis 500 nm liegt.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

